

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-143684
 (43)Date of publication of application : 21.05.2002

(51)Int.CI. B01J 23/656
 B01D 53/94
 B01J 37/02

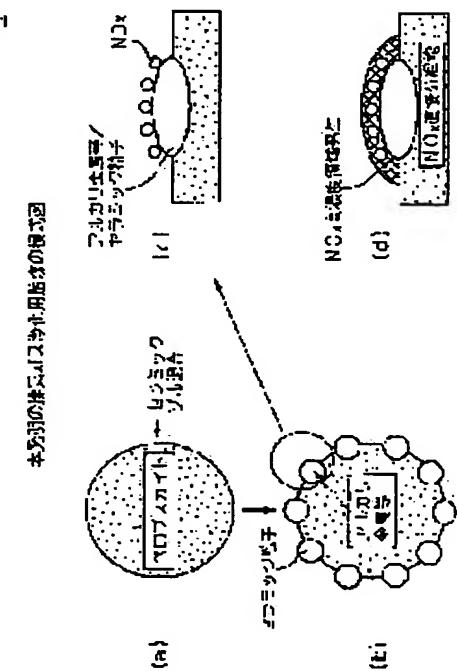
(21)Application number : 2000-340915 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
 (22)Date of filing : 08.11.2000 (72)Inventor : INATOMI YUSAKU
 TAKEUCHI MASAHIKO

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an improved occlusion reduction type NO_x purification catalyst having high NO_x purification performance in a wide temperature range which is suitable for the purification of exhaust gas from an automobile engine, or the like.

SOLUTION: The catalyst for the purification of exhaust gas is manufactured by preparing a slurry containing the powder of a perovskite double oxide expressed by the structural formula: X_nA_{1-n}MO₃ and a ceramic sol, applying the slurry on a base material, and drying and calcining the slurry applied on the base material. In the formula, X is at least one element selected from La, Nd, Sm, Eu, Gd and Y, A is at least one kind of element selected from alkali metals and alkaline earth metals, M is at least one kind of element selected from Mn, Co, Fe and Ni, and (n) satisfies 0<n<1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.12.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] structure-expression: -- X_n A_{1-n} MO₃ (it Eu(s) X -- La, Nd, and Sm --) At least one sort of elements chosen from Gd and Y, at least one sort of elements with which A was chosen from alkali metal and alkaline earth metal, At least one sort of elements with which M was chosen from Mn, Co, Fe, and nickel, The catalyst for exhaust gas purification characterized by drying and coming to calcinate the slurry by which carried out the coat of the slurry which comes to contain the powder and ceramic sol of the perovskite mold multiple oxide expressed with 0< n<1 at the base material, and the coat was carried out subsequently to the base material.

[Claim 2] The catalyst for exhaust gas purification according to claim 1 as which said ceramic sol was chosen from alumina sol, a zirconia sol, a titania sol, silica sols, and such mixture.

[Claim 3] The catalyst for exhaust gas purification according to claim 1 or 2 in which said slurry contains a perovskite mold multiple oxide and a ceramic sol with the mass ratio of 95 / 5 - 30/70 as solid content.

[Claim 4] structure-expression: -- X_n A_{1-n} MO₃ (it Eu(s) X -- La, Nd, and Sm --) At least one sort of elements chosen from Gd and Y, at least one sort of elements with which A was chosen from alkali metal and alkaline earth metal, M is a slurry for exhaust gas purification catalyst manufacture which comes to contain the powder and ceramic sol of at least one sort of elements chosen from Mn, Co, Fe, and nickel, and the perovskite mold multiple oxide expressed with 0< n<1.

[Claim 5] structure-expression: -- X_n A_{1-n} MO₃ (it Eu(s) X -- La, Nd, and Sm --) At least one sort of elements chosen from Gd and Y, at least one sort of elements with which A was chosen from alkali metal and alkaline earth metal, At least one sort of elements with which M was chosen from Mn, Co, Fe, and nickel, The manufacture approach of the catalyst for exhaust gas purification characterized by drying and calcinating the slurry by which mixed the powder and ceramic sol of a perovskite mold multiple oxide which are expressed with 0< n<1, and carried out the coat of the obtained slurry to the base material, and the coat was carried out subsequently to the base material.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst for exhaust gas purification for purifying the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as car motor, and is NOX high in a more detailed large temperature requirement. Improved occlusion reduction type NOX which has the purification engine performance It is related with the catalyst for purification, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, fuel consumption regulation and control of exhaust gas have been a global technical problem from the viewpoint of earth protection. Occlusion reduction type NOX to which the function which carries out occlusion of the nitrogen oxides (NOX) to the conventional three way component catalyst under lean atmosphere was made to add in order to develop the lean burn engine which burns a fuel under the Lean conditions as this countermeasure for the improvement in fuel consumption and to purify that exhaust gas The catalyst for purification was developed and a fixed success is stored.

[0003] this occlusion reduction type NOX the lean burn engine combined with the catalyst for purification always burns a fuel on condition that Lean (air is superfluous) -- making -- temporary -- SUTOIKI (theoretical air fuel ratio) - it is made to burn on conditions [being rich (a fuel being superfluous)] Under the Lean conditions, combustion removal is efficiently carried out by operation of an oxidizing atmosphere and a catalyst, and the hydrocarbon (HC) and carbon monoxide (CO) in exhaust gas are NOX. Under the Lean conditions, it is caught by the occlusion agent, and it is emitted under temporary SUTOIKI - rich conditions, and reduction purification is carried out by operation of a reducing atmosphere and a catalyst.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This occlusion reduction type NOX With the catalyst for purification, noble metals, such as platinum and palladium, are usually used as a catalyst component, and it is NOX. As an occlusion agent, at least one sort of alkaline earth metal, such as alkali metal, such as a potassium and sodium, and calcium, and barium, is used. however, occlusion reduction type NOX using this alkali metal etc. the time of whenever [catalyst temperature] being about 300 degrees C as for the catalyst for purification -- a maximum of -- NOX the rate of purification -- being shown -- elevated temperature about 500 degrees C or more -- NOX There is a problem that the rate of purification falls considerably.

[0005] On the other hand, a specific perovskite mold oxide is NOX. N₂O₂ Having the catalysis understood by direct is known and it is NOX in exhaust gas about the catalysis of this perovskite mold oxide. There are JP,2000-119025,A, JP,10-290931,A, etc. in the advanced technology used for purification. However, NOX of such perovskite mold oxide Generally a cleaning effect shows a record level by whenever [catalyst temperature / of about 500 degrees C], and it turns out at about 300 degrees C that this cleaning effect falls considerably.

[0006] Therefore, for the conventional technique, this invention is the occlusion reduction type NOX containing alkali metal or an alkaline earth metal based on a completely different idea. The purification temperature requirement of the catalyst for purification and the purification temperature requirement of a perovskite mold oxide are connected, and it is NOX high in a large temperature requirement. Improved occlusion reduction type NOX which has the purification engine performance It aims at offering the catalyst for purification.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is structure-expression: $X_n A_{1-n} MO_3$ (it La(s) and Nd(s) X). At least one sort of elements chosen from Sm, Eu, Gd, and Y, at least one sort of elements with which A was chosen from alkali metal and alkaline earth metal, At least one sort of elements with

which M was chosen from Mn, Co, Fe, and nickel, It is attained by the catalyst for exhaust gas purification characterized by drying and coming to calcinate the slurry by which carried out the coat of the slurry which comes to contain the powder and ceramic sol of the perovskite mold multiple oxide expressed with $0 < n < 1$ at the base material, and the coat was carried out subsequently to the base material.

[0008] It migrates to the temperature requirement where the catalyst for exhaust gas purification of such this invention is large, and is high NOX. The reason for having the purification engine performance is considered as follows. The catalyst for exhaust gas purification of this invention is $Xn A1-n MO3$. It is obtained from the specific perovskite mold multiple oxide which has a structure expression, and this perovskite mold multiple oxide contains alkali metal or alkaline earth metal. With the perovskite mold multiple oxide of this structure, since the element of alkali metal or an alkaline earth metal permutes a part of crystal lattice and exists in the perovskite mold crystal structure, it does not exist in the condition of having stabilized completely.

[0009] For this reason, if the perovskite mold multiple oxide of this structure is mixed with a ceramic sol, some of alkali metal or alkaline earth metal will be eluted to media, such as water of a ceramic sol, or will exude in a ceramic particle at the time of baking. Consequently, the field where alkali metal or alkaline earth metal is supported by the ceramic particle, and exists is formed in the perimeter of the particle of the perovskite mold multiple oxide after desiccation / baking. This ceramic particle can be generated from a ceramic sol, it is very detailed, and since surface area is high, alkali metal or alkaline earth metal can be stabilized on that front face, it can exist by high concentration, and, for this reason, elution, the alkali metal which exuded, or alkaline earth metal can exist in the surface neighborhood of the particle of a perovskite mold multiple oxide by high concentration.

[0010] Therefore, NOX which occlusion is carried out under the Lean conditions and then is emitted under rich - SUTOIKI conditions with alkali metal or an alkaline earth metal It becomes high concentration near the front face of the particle of a perovskite mold multiple oxide, and a perovskite mold multiple oxide is NOX. The reaction understood by direct is NOX. It will originate in high concentration and a reaction rate will be raised.

[0011] for this reason, the catalyst for exhaust gas purification of this invention -- the conventional occlusion reduction type NOX Each NOX by the catalyst for purification, and the perovskite mold multiple oxide a cleaning effect -- in addition, NOX by which the perovskite mold multiple oxide was promoted direct disintegration -- it can have -- an operation of these whole -- a temperature requirement larger than before -- crossing -- high NOX It is thought that it has the purification engine performance.

[0012] Moreover, as the below-mentioned example shows a ceramic sol, a perovskite mold multiple oxide is set to support to a base material, acting as a very good binder is found out, and this reason is also mainly considered because the ceramic particle contained in a ceramic sol is very detailed. Thus, it divides, and connects to the binder of the support which supports the ceramic sol which the very detailed ceramic particle distributed in the medium in the surface neighborhood of the particle of a perovskite mold multiple oxide, and supports alkali metal or an alkaline earth metal to high concentration, and a perovskite mold multiple oxide, and, thereby, this invention is NOX with the high catalyst for exhaust gas purification. It is invention which drew the purification engine performance.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The catalyst for exhaust gas purification of this invention is structure-expression: $Xn A1-n MO3$. The constituent by which carried out the coat of the slurry which comes to contain the powder and ceramic sol of the perovskite mold multiple oxide expressed at the base material, and the coat was carried out subsequently to the base material can be dried and calcinated, and can be obtained. X here A lanthanum (La), neodymium (Nd), samarium (Sm), At least one sort of elements and A which were chosen from a europium (Eu), GADORIUMU (Gd), and an yttrium (Y) Alkali metal, such as sodium (Na), a potassium (K), and a rubidium (Rb), And at least one sort of elements chosen from alkaline earth metals, such as magnesium (Mg), calcium (calcium), and barium (Ba), and M are at least one sort of elements chosen from manganese (Mn), cobalt (Co), iron (Fe), and nickel (nickel). Moreover, it is $0 < n < 1$, and is $0.5 \leq n \leq 0.9$ more preferably.

[0014] Alumina sol, a zirconia sol, a titania sol, a silica sol, etc. are mentioned to a ceramic sol. The "ceramic sol" which carries out a designation by this invention means the ceramic of a liquid especially distributed in water, or the colloid of a ceramic hydrate here, and, specifically, the ceramic sol obtained by hydrolysis etc. carrying out a metaled alkoxide, acetylacetone, acetate, a nitrate, etc. in a solution is suitably usable.

[0015] As solid content, it can mix more preferably with the mass ratio of the perovskite mold multiple

oxide / ceramic sol of 90 / 10 - 70/30, and a perovskite mold multiple oxide and a ceramic sol can be made into a slurry by 95 / 5 - 30/70, and carrying out moderate stirring. Although this slurry is preferably constituted substantially by the powder of a perovskite mold multiple oxide, a ceramic sol, and the optional water for viscosity accommodation, when including the dispersant below number mass % in this slurry obtains a uniform slurry, it may be desirable and can choose this dispersant from the common dispersant for ceramic powder experimentally.

[0016] Subsequently, the catalyst for exhaust gas purification of this invention can be acquired by carrying out the coat of this slurry to base materials, such as a honeycomb base material, with a wash coat etc., making it dry with heating and subsequently calcinating media, such as water in a slurry. Although the temperature and time amount of baking can be suitably chosen by the class of a ceramic sol and perovskite mold multiple oxide, it is usually appropriate for them to perform heating of 1 - 4 hours in the 450-900-degree C air ambient atmosphere of temperature.

[0017] Moreover, NOX of the catalyst for exhaust gas purification of this invention The purification engine performance can be further raised by supporting noble metals, such as platinum, palladium, and a rhodium. It is appropriate for such noble metals to a perovskite mold multiple oxide to support with the amount of 0.3 - 3 mass % to the mass of a perovskite mold multiple oxide, and this support can be performed by the approach which was made to support a noble-metals particle, for example, was chosen from the evaporation-to-dryness method, the adsorption process, the ion-exchange method, the reduction depositing method, etc. on support. Thus, like the case where noble metals are not supported, it is mixed with a ceramic sol and the perovskite mold multiple oxide with which noble metals were supported can acquire the catalyst for exhaust gas purification of this invention.

[0018] Thus, the catalyst for exhaust gas purification of this invention obtained is typically shown in drawing 1. drawing 1 (a) The process which mixes a ceramic sol is shown in the powder of a perovskite mold multiple oxide, and it is drawing 1 (b). The mixture is prepared, a ceramic particle accumulates on the surroundings of the powder particle of a perovskite mold multiple oxide in the process dried and calcinated, some of alkali metal or alkaline earth metal move by elution or extraction, and signs that it is supported by the ceramic particle are shown.

[0019] drawing 1 (c) The ceramic particle deposited on the powder particle of a perovskite mold multiple oxide is shown, and it is NOX. Signs that occlusion is carried out under the Lean conditions with the alkali metal or alkaline earth metal supported by the ceramic particle are shown. drawing 1 (d) It is NOX under rich conditions. It is emitted and is NOX near the front face of the powder particle of a perovskite mold multiple oxide. Signs that a high concentration field occurs are shown. And this emitted NOX The exposure front face of a perovskite mold multiple oxide is contacted, or the floc of a ceramic particle is penetrated, a perovskite mold multiple oxide is contacted, and it is high-concentration NOX. It is the originating high reaction rate and can be decomposed directly efficiently. In addition, drawing 1 is a mimetic diagram for explanation to the last, and does not limit this invention.

[0020]

[Example] The nitrates of example 1La, and K and Mn were melted in water, and the mixed solution of these nitrates was created. Evaporation to dryness of this solution is carried out, and, subsequently it calcinates in a 850-degree C air ambient atmosphere for 10 hours, and is La0.7 K0.3 MnO₃. The powder of the perovskite mold multiple oxide which has a presentation ratio was obtained. After distributing the dinitrodiammine Pt water solution and carrying out evaporation to dryness of this powder, it calcinates in the 500-degree C air ambient atmosphere for 1 hour, and Pt obtained the powder of a perovskite-1.1 mass % support mold multiple oxide on the basis of total mass.

[0021] To the powder of this Pt support perovskite mold multiple oxide, alumina sol was mixed so that the mass ratio of a perovskite mold multiple oxide and alumina sol solid content might be set to 50:50, and it stirred to it for 2 hours, and the slurry was created to it. The wash coat of this slurry was carried out to the honeycomb base material made from cordierite with a diameter [of 30mm] x die length of 50mm, it was dried at 120 degrees C for 2 hours, subsequently it calcinates in the 500-degree C air ambient atmosphere for 1 hour, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention was acquired.

[0022] To the powder of Pt support perovskite mold multiple oxide created like example 2 example 1, alumina sol was mixed so that the mass ratio of a perovskite mold multiple oxide and alumina sol solid content might be set to 70:30, the slurry was created to it, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention was hereafter acquired like the example 1 to it.

[0023] To the powder of Pt support perovskite mold multiple oxide created like example 3 example 1, alumina sol was mixed so that the mass ratio of a perovskite mold multiple oxide and alumina sol solid

content might be set to 80:20, the slurry was created to it, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention was hereafter acquired like the example 1 to it.

[0024] To the powder of Pt support perovskite mold multiple oxide created like example 4 example 1, alumina sol was mixed so that the mass ratio of a perovskite mold multiple oxide and alumina sol solid content might be set to 90:10, the slurry was created to it, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention was hereafter acquired like the example 1 to it.

[0025] To the powder of Pt support perovskite mold multiple oxide created like example 5 example 1, the titania sol was mixed so that the mass ratio of a perovskite mold multiple oxide and titania sol solid content might be set to 80:20, the slurry was created to it, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention was hereafter acquired like the example 1 to it.

[0026] To the powder of Pt support perovskite mold multiple oxide created like example 6 example 1, the zirconia sol was mixed so that the mass ratio of a perovskite mold multiple oxide and zirconia sol solid content might be set to 80:20, the slurry was created to it, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention was hereafter acquired like the example 1 to it.

[0027] Ion exchange water was mixed to the powder of Pt support perovskite mold multiple oxide created like example of comparison 1 example 1, the slurry was created to it, without mixing a ceramic sol, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention was hereafter acquired like the example 1 to it.

[0028] - NOX It is NOX as follows using the model gas which shows each catalyst of the evaluation (1)-examples 1-6 of the rate of purification, and the example 1 of a comparison in the following table 1. The purification engine performance was evaluated.

[Table 1]

第1表

	HC	CO	NO	SO ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ O	N ₂
リーンガス	2000ppm	0.60%	500ppm	0	10%	6.50%	10%	残余
リッチガス	2000ppm	0.10%	500ppm	0	10%	0.40%	10%	残余

NOX in 500 degrees C [after pretreating by having circulated 500-degree C rich gas for 10 minutes for each catalyst and, circulating rich gas and lean gas subsequently to the every alternation during 2 minutes for it] lean gas The rate of purification was measured. The result is shown in Table 2. Generally for a perovskite mold multiple oxide, this gas temperature of 500 degrees C is the highest NOX. It is the temperature which shows the rate of purification.

[0029]

[Table 2]

	セラミックソル の種類	混合割合		500℃の NO _x 浄化率	コート 剥離率(%)
		複合酸化物	ソル固形分		
実施例1	アルミニゾル	50:50		54.7	1以下
実施例2	アルミニゾル	70:30		68.0	1以下
実施例3	アルミニゾル	80:20		75.5	1以下
実施例4	アルミニゾル	90:10		71.2	20
実施例5	チタニアゾル	80:20		67.2	1以下
実施例6	ジルコニアゾル	80:20		78.0	1以下
比較例1	複合酸化物のみ	80:20		63.5	82

The mixed rate of the result of the examples 1-4 shown in Table 2 to a perovskite mold multiple oxide and alumina sol is NOX highest when the ratio of solid content is 80:20. The rate of purification is obtained and it is this NOX. The rate of purification is NOX of the example 1 of a comparison of only a perovskite mold multiple oxide. It turns out that it is quite higher than the rate of purification. Moreover, NOX to which the system of a titania sol and a zirconia sol also exceeds the example 1 of a comparison in this mixing ratio of 80:20 The rate of purification is obtained and it is NOX most at the system of a zirconia sol. It turns out that

the rate of purification is high.

[0030] - NOX NOX [in / using the model gas of Table 1 / for each catalyst of the evaluation (2)-example 3 of the rate of purification, and the example 1 of a comparison / the temperature of 300-700 degrees C] The rate of purification was measured. The result is shown in drawing 2. From this result, it migrates to a 300-700-degree C temperature requirement with the catalyst of this invention, and is high NOX. It turns out that it has a rate of purification.

[0031] - About each catalyst of the binder performance-evaluation-examples 1-6 and the example 1 of a comparison, the rate of coat exfoliation was evaluated under the following exfoliation promotion conditions. After drying at 250 degrees C for 4 hours, weighing capacity of each catalyst supported by the honeycomb base material made from cordierite with a diameter [of 30mm] x die length of 50mm was carried out. Subsequently, after having dipped the catalyst into water, having put to the supersonic wave with a frequency of about 35kHz for 1 minute by output 100W, blowing away attached groundwater through pressurization air in the cel of a honeycomb base material subsequently and drying at 250 degrees C for 4 hours, weighing capacity of the catalyst was carried out.

[0032] The mass which decreased from the difference of this weight and the first weight was calculated, division of it was carried out with the mass of the coat object on a honeycomb base material, and the acquired value was made into the rate of coat exfoliation. This result is collectively shown in Table 2. With the catalyst for exhaust gas purification of this invention, also under the above-mentioned severe exfoliation promotion conditions, the rate of coat exfoliation is fully low, and the result shown in Table 2 shows that a ceramic sol functions very good as a binder of a perovskite mold multiple oxide.

[0033] - As a result of extracting the coat object supported by the honeycomb base material and a transmission electron microscope and energy dispersion mold spectral analysis analyzing from the catalyst of the gestalt evaluation-example 3, it was observed that this coat object consists of a perovskite mold multiple oxide particle with a diameter of about 10-40 micrometers combined by the alumina particle with a diameter of about 0.1-1.0 micrometers. Moreover, about 0.10-0.20-mol K element was contained in the alumina particle which combines a perovskite mold multiple oxide particle to one mol of aluminum elements, and existing by high concentration was observed, so that this K element approached the perovskite mold multiple oxide particle.

[0034]

[Effect of the Invention] NOX high in a large temperature requirement Improved occlusion reduction type NOX which has the purification engine performance The catalyst for purification can be offered.

[Translation done.]

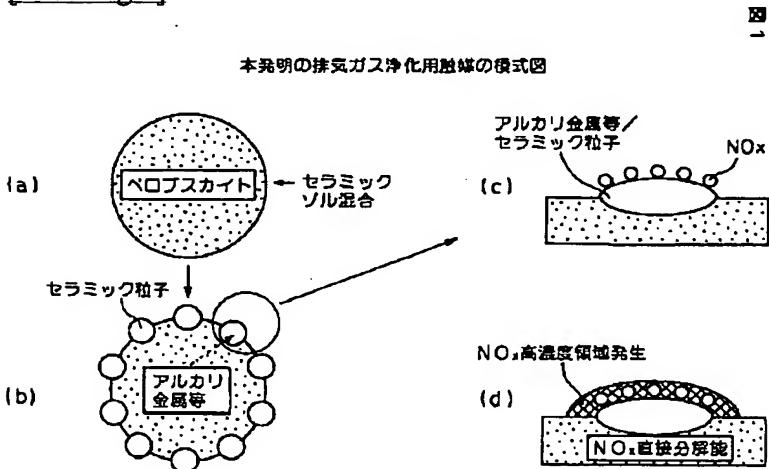
* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

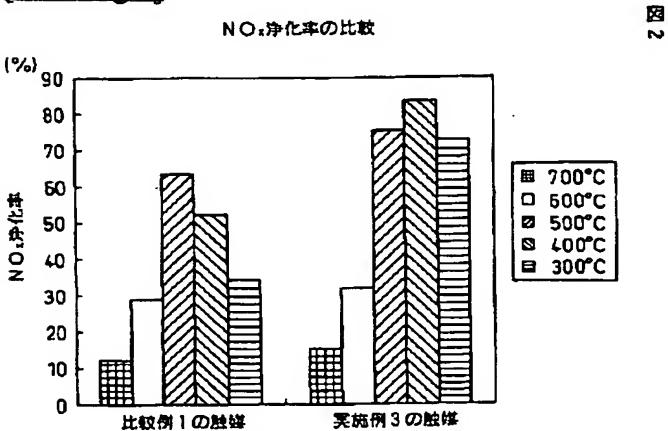
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-143684

(43)Date of publication of application : 21.05.2002

(51)Int.Cl. B01J 23/656
B01D 53/94
B01J 37/02

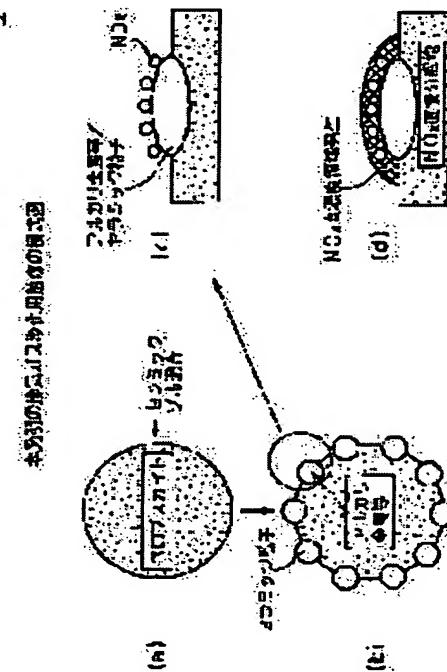
(21)Application number : 2000-340915 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
(22)Date of filing : 08.11.2000 (72)Inventor : INATOMI YUSAKU
TAKEUCHI MASAHIKO

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an improved occlusion reduction type NO_x purification catalyst having high NO_x purification performance in a wide temperature range which is suitable for the purification of exhaust gas from an automobile engine, or the like.

SOLUTION: The catalyst for the purification of exhaust gas is manufactured by preparing a slurry containing the powder of a perovskite double oxide expressed by the structural formula: X_nA_{1-n}MO₃ and a ceramic sol, applying the slurry on a base material, and drying and calcining the slurry applied on the base material. In the formula, X is at least one element selected from La, Nd, Sm, Eu, Gd and Y, A is at least one kind of element selected from alkali metals and alkaline earth metals, M is at least one kind of element selected from Mn, Co, Fe and Ni, and (n) satisfies 0<n<1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.12.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-143684

(P2002-143684A)

(43)公開日 平成14年5月21日(2002.5.21)

(51)Int.Cl.
B 01 J 23/656
B 01 D 53/94
B 01 J 37/02

識別記号
3 0 1

F I
B 01 J 37/02
23/64
B 01 D 53/36

テーマコード(参考)
3 0 1 M 4 D 0 4 8
1 0 4 A 4 G 0 6 9
1 0 2 B
1 0 2 H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-340915(P2000-340915)

(22)出願日 平成12年11月8日(2000.11.8)

(71)出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(72)発明者 稲宮 雄作
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者 竹内 雅彦
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(74)代理人 100077517
弁理士 石田 敏 (外3名)

最終頁に続く

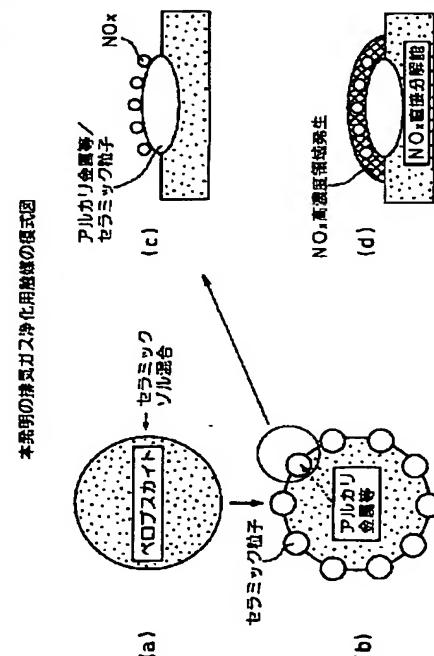
(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 自動車用エンジン等の排気ガスの浄化に適切な、広い温度範囲で高いNO_x浄化性能を有する改良された吸蔵還元型NO_x浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 構造式: X_nA_{1-n}MO_x (XはLa、Nd、Sm、Eu、Gd及びYから選択された少なくとも1種の元素、Aはアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種の元素、MはMn、Co、Fe及びNiから選択された少なくとも1種の元素、0 < n < 1)で表されるペロブスカイト型複合酸化物の粉末とセラミックソルを含んでなるスラリーを基材にコートし、次いでその基材にコートされたスラリーを乾燥・焼成してなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。

図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 構造式： $X_{1-n} A_{1-n} MO_n$ (X はLa、Nd、Sm、Eu、Gd及びYから選択された少なくとも1種の元素、Aはアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種の元素、MはMn、Co、Fe及びNiから選択された少なくとも1種の元素、 $0 < n < 1$) で表されるペロブスカイト型複合酸化物の粉末とセラミックゾルを含んでなるスラリーを基材にコートし、次いでその基材にコートされたスラリーを乾燥・焼成してなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記セラミックゾルが、アルミニナゾル、シリコニアゾル、チタニアゾル、シリカゾル、及びこれらの混合物から選択された請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記スラリーが、ペロブスカイト型複合酸化物とセラミックゾルを、固形分として95/5～30/70の質量比で含む請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 構造式： $X_{1-n} A_{1-n} MO_n$ (X はLa、Nd、Sm、Eu、Gd及びYから選択された少なくとも1種の元素、Aはアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種の元素、MはMn、Co、Fe及びNiから選択された少なくとも1種の元素、 $0 < n < 1$) で表されるペロブスカイト型複合酸化物の粉末とセラミックゾルを含んでなる排気ガス浄化触媒製造用のスラリー。

【請求項5】 構造式： $X_{1-n} A_{1-n} MO_n$ (X はLa、Nd、Sm、Eu、Gd及びYから選択された少なくとも1種の元素、Aはアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種の元素、MはMn、Co、Fe及びNiから選択された少なくとも1種の元素、 $0 < n < 1$) で表されるペロブスカイト型複合酸化物の粉末とセラミックゾルを混合し、得られたスラリーを基材にコートし、次いでその基材にコートされたスラリーを乾燥・焼成することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化するための排気ガス浄化用触媒に関し、より詳しくは、広い温度範囲で高いNO_x浄化性能を有する、改良された吸蔵還元型NO_x浄化用触媒及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、地球保護の観点より、燃費規制と排気ガス規制が世界的な課題となっている。この対応策として、燃費向上のために、リーン条件下で燃料を燃焼させるリーンバーンエンジンが開発され、その排気ガスを浄化するために、従来の三元触媒にリーン雰囲気下で

窒素酸化物(NO_x)を吸蔵する機能を付加させた吸蔵還元型NO_x浄化用触媒が開発され、一定の成功を収めている。

【0003】 この吸蔵還元型NO_x浄化用触媒と組み合わされたリーンバーンエンジンは、燃料を當時はリーン(空気過剰)の条件で燃焼させ、一時的にストイキ(理論空燃比)～リッチ(燃料過剰)の条件で燃焼させる。排気ガス中の炭化水素(HC)や一酸化炭素(CO)は、リーン条件下では酸化性雰囲気と触媒の作用により効率的に燃焼除去され、NO_xは、リーン条件下では吸蔵剤に捕捉され、それが一時的なストイキ～リッチ条件下で放出され、還元性雰囲気と触媒の作用により還元浄化される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 この吸蔵還元型NO_x浄化用触媒では、通常、触媒成分としては、白金、パラジウム等の貴金属が使用され、NO_x吸蔵剤としては、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、及びカルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属の少なくとも1種が使用される。しかしながら、かかるアルカリ金属等を用いた吸蔵還元型NO_x浄化用触媒は、触媒温度が約300°Cのときに最高NO_x浄化率を示し、約500°C以上の高温では、NO_x浄化率がかなり低下するという問題がある。

【0005】 一方、特定のペロブスカイト型酸化物は、NO_xをN₂とO₂に直接分解する触媒作用を有することが知られており、かかるペロブスカイト型酸化物の触媒作用を排気ガス中のNO_xの浄化に利用した先行技術には、特開2000-119025号公報、特開平10-290931号公報等がある。しかしながら、こうしたペロブスカイト型酸化物のNO_x浄化作用は、一般に、約500°Cの触媒温度で最高レベルを示し、約300°Cではこの浄化作用はかなり低下することが分かっている。

【0006】 したがって、本発明は、従来技術とは全く異なる着想に基づき、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む吸蔵還元型NO_x浄化用触媒の浄化温度範囲とペロブスカイト型酸化物の浄化温度範囲を結びつけ、広い温度範囲で高いNO_x浄化性能を有する改良された吸蔵還元型NO_x浄化用触媒を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、構造式： $X_{1-n} A_{1-n} MO_n$ (X はLa、Nd、Sm、Eu、Gd及びYから選択された少なくとも1種の元素、Aはアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種の元素、MはMn、Co、Fe及びNiから選択された少なくとも1種の元素、 $0 < n < 1$) で表されるペロブスカイト型複合酸化物の粉末とセラミックゾルを含んでなるスラリーを基材にコートし、次いでその基材に

コートされたスラリーを乾燥・焼成してなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒によって達成される。

【0008】こうした本発明の排気ガス浄化用触媒が広い温度範囲にわたって高いNO_x浄化性能を有する理由は次のように考えられる。本発明の排気ガス浄化用触媒は、X_nA_{1-n}MO_xの構造式を有する特定のペロブスカイト型複合酸化物から得られ、このペロブスカイト型複合酸化物は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む。かかる構造のペロブスカイト型複合酸化物では、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の元素は、結晶格子の一部を置換してペロブスカイト型結晶構造の中に存在するため、完全に安定化した状態で存在してはいない。

【0009】このため、この構造のペロブスカイト型複合酸化物をセラミックゾルと混合すると、一部のアルカリ金属又はアルカリ土類金属が、セラミックゾルの水等の媒体に溶出し、あるいは、焼成時にセラミック微粒子の中に浸出する。その結果、乾燥・焼成後のペロブスカイト型複合酸化物の粒子の周囲に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属が、セラミック微粒子に担持されて存在する領域が形成される。このセラミック微粒子は、セラミックゾルから生成するものであり、極めて微細で表面積が高いため、アルカリ金属又はアルカリ土類金属はその表面に安定して高濃度で存在することができ、このため、溶出又は浸出したアルカリ金属又はアルカリ土類金属は、ペロブスカイト型複合酸化物の粒子の表面近隣に高濃度で存在することができる。

【0010】したがって、アルカリ金属又はアルカリ土類金属によってリーン条件下で吸蔵され、次にリッチ～ストイキ条件下で放出されるNO_xは、ペロブスカイト型複合酸化物の粒子の表面近傍で高濃度となり、ペロブスカイト型複合酸化物がNO_xを直接分解する反応は、NO_xの高濃度に起因して反応速度が高められることがある。

【0011】このため、本発明の排気ガス浄化用触媒は、従来の吸蔵還元型NO_x浄化用触媒とペロブスカイト型複合酸化物によるそれぞれのNO_x浄化作用に加えて、ペロブスカイト型複合酸化物の促進されたNO_x直接分解作用を有することができ、これら全体の作用により、従来よりも広い温度範囲にわたって高いNO_x浄化性能を有するものと考えられる。

【0012】また、セラミックゾルは、後述の実施例で示すように、ペロブスカイト型複合酸化物を基材に担持するにおいて、極めて良好なバインダーとして作用することが見出されており、この理由も主として、セラミックゾルに含まれるセラミック粒子が極めて微細なためと考えられる。このように、本発明は、とりわけ、極めて微細なセラミック粒子が媒体中に分散したセラミックゾルを、ペロブスカイト型複合酸化物の粒子の表面近隣にアルカリ金属又はアルカリ土類金属を高濃度に担持する担体、及びペロブスカイト型複合酸化物のバインダーに

結びつけ、それにより、排気ガス浄化用触媒の高いNO_x浄化性能を導き出した発明である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の排気ガス浄化用触媒は、構造式：X_nA_{1-n}MO_xで表されるペロブスカイト型複合酸化物の粉末とセラミックゾルを含んでなるスラリーを基材にコートし、次いでその基材にコートされた組成物を乾燥・焼成して得ることができる。ここで、Xは、ランタン(La)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユウロビウム(Eu)、ガドリウム(Gd)及びイットリウム(Y)から選択された少なくとも1種の元素、Aは、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)等のアルカリ金属、及びマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)等のアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種の元素、Mは、マンガン(Mn)、コバルト(Co)、鉄(Fe)及びニッケル(Ni)から選択された少なくとも1種の元素である。また、0 < n < 1であり、より好ましくは、0.5 ≤ n ≤ 0.9である。

【0014】セラミックゾルには、アルミニナゾル、シリコニアゾル、チタニアゾル、シリカゾル等が挙げられる。ここで、本発明で指称する「セラミックゾル」とは、液体の特には水に分散したセラミック又はセラミック水和物のコロイドを意味し、具体的には、金属のアルコキシド、アセチルアセトナト、酢酸塩、硝酸塩等を溶液中で加水分解等して得られたセラミックゾルが好適に使用可能である。

【0015】ペロブスカイト型複合酸化物とセラミックゾルとは、固形分として95/5～30/70、より好ましくは90/10～70/30のペロブスカイト型複合酸化物/セラミックゾルの質量比で混合し、適度な攪拌をすることでスラリーにすることができる。このスラリーは、好ましくは、実質的にペロブスカイト型複合酸化物の粉末とセラミックゾル、及び随意の粘度調節用の水によって構成されるが、このスラリー中に数質量%以下の分散剤を含ませることが、均一なスラリーを得る上で好ましい場合があり、この分散剤は、一般的なセラミック粉末用分散剤から実験的に選択することができる。

【0016】次いで、このスラリーを、ハニカム基材等の基材にウォッシュコート等によりコートし、スラリー中の水等の媒体を加熱により乾燥させ、次いで焼成することにより、本発明の排気ガス浄化用触媒を得ることができる。焼成の温度と時間は、セラミックゾルとペロブスカイト型複合酸化物の種類によって適宜選択することができるが、通常は、450～900°Cの温度の空気雰囲気中で1～4時間の加熱を行うことが適切である。

【0017】また、本発明の排気ガス浄化用触媒のNO_x浄化性能は、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を担持することによりさらに向上させることができる。このような貴金属は、ペロブスカイト型複合酸化物に、

ペロブスカイト型複合酸化物の質量に対して0.3～3質量%の量で担持するのが適切であり、この担持は、担体上に貴金属粒子を担持させる、例えば、蒸発乾固法、吸着法、イオン交換法、還元析出法等から選択された方法によって行うことができる。このようにして貴金属が担持されたペロブスカイト型複合酸化物は、貴金属が担持されていない場合と同様に、セラミックゾルと混合され、本発明の排気ガス浄化用触媒を得ることができる。

【0018】このようにして得られる本発明の排気ガス浄化用触媒を図1に模式的に示す。図1(a)は、ペロブスカイト型複合酸化物の粉末にセラミックゾルを混合する工程を示し、図1(b)は、その混合物を調製し、乾燥、焼成する工程において、ペロブスカイト型複合酸化物の粉末粒子の周りにセラミック微粒子が堆積し、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の一部が溶出又は浸出等により移動して、セラミック微粒子に担持される様子を示す。

【0019】図1(c)は、ペロブスカイト型複合酸化物の粉末粒子の上に堆積したセラミック微粒子を示し、NO_xが、リーン条件下で、そのセラミック微粒子に担持されたアルカリ金属又はアルカリ土類金属によって吸収される様子を示す。図1(d)は、リッチ条件下でNO_xが放出され、ペロブスカイト型複合酸化物の粉末粒子の表面近傍に、NO_xの高濃度領域が発生する様子を示す。そして、この放出されたNO_xは、ペロブスカイト型複合酸化物の露出表面に接触し、又はセラミック微粒子の凝集体を貫通してペロブスカイト型複合酸化物に接触し、高濃度のNO_xに起因する高い反応速度で、効率的に直接分解されることができる。なお、図1はあくまで説明のための模式図であって、本発明を限定するものではない。

【0020】

【実施例】実施例1

La_a、K_b、Mnの各々の硝酸塩を水に溶かし、これらの硝酸塩の混合溶液を作成した。この溶液を蒸発乾固させ、次いで850℃の空気雰囲気中で10時間焼成し、La_a、K_b、MnO_xの組成比を有するペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。この粉末を、ジニトロジアンミンPt水溶液に分散させ、蒸発乾固させた後、500℃の空気雰囲気中で1時間焼成し、Ptが全質量を基準に1.1質量%担持されたペロブスカイト型複合酸化物の粉末を得た。

【0021】このPt担持ペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、アルミナゾルを、ペロブスカイト型複合酸化物とアルミナゾル固形分の質量比が50:50になるように混合して2時間攪拌し、スラリーを作成した。このスラリーを、直径30mm×長さ50mmのコーチェライト製ハニカム基材にウォッシュコートし、120℃で

2時間乾燥し、次いで500℃の空気雰囲気中で1時間焼成して、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0022】実施例2

実施例1と同様にして作成したPt担持ペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、アルミナゾルを、ペロブスカイト型複合酸化物とアルミナゾル固形分の質量比が70:30になるように混合してスラリーを作成し、以下、実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0023】実施例3

実施例1と同様にして作成したPt担持ペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、アルミナゾルを、ペロブスカイト型複合酸化物とアルミナゾル固形分の質量比が80:20になるように混合してスラリーを作成し、以下、実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0024】実施例4

実施例1と同様にして作成したPt担持ペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、アルミナゾルを、ペロブスカイト型複合酸化物とアルミナゾル固形分の質量比が90:10になるように混合してスラリーを作成し、以下、実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0025】実施例5

実施例1と同様にして作成したPt担持ペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、チタニアゾルを、ペロブスカイト型複合酸化物とチタニアゾル固形分の質量比が80:20になるように混合してスラリーを作成し、以下、実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0026】実施例6

実施例1と同様にして作成したPt担持ペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、ジルコニアゾルを、ペロブスカイト型複合酸化物とジルコニアゾル固形分の質量比が80:20になるように混合してスラリーを作成し、以下、実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0027】比較例1

実施例1と同様にして作成したPt担持ペロブスカイト型複合酸化物の粉末に、セラミックゾルを混合せずに、イオン交換水を混合してスラリーを作成し、以下、実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0028】-NO_x浄化率の評価(1)-

実施例1～6と比較例1の各触媒を、下記の表1に示すモデルガスを用い、次のようにしてNO_x浄化性能を評価した。

【表1】

第1表

	HC	CO	NO	SO ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ O	N ₂
リーンガス	2000ppm	0.60%	500ppm	0	10%	6.50%	10%	残余
リッチガス	2000ppm	0.10%	500ppm	0	10%	0.40%	10%	残余

各触媒に、500°Cのリッチガスを10分間流通させて前処理を行い、次いでリッチガスとリーンガスを2分間ずつ交互に流通させた後、500°CのリーンガスにおけるNO_x浄化率を測定した。その結果を表2に示す。こ^{*10}

*の500°Cのガス温度は、一般に、ペロブスカイト型複合酸化物が最高のNO_x浄化率を示す温度である。

【0029】

	セラミックゾルの種類	混合割合		500°CのNO _x 浄化率	コート剥離率(%)
		複合酸化物:ゾル固形分	混合割合		
実施例1	アルミニゾル	50:50	50:50	54.7	1以下
実施例2	アルミニゾル	70:30	70:30	68.0	1以下
実施例3	アルミニゾル	80:20	80:20	75.5	1以下
実施例4	アルミニゾル	90:10	90:10	71.2	20
実施例5	チタニアゾル	80:20	80:20	67.2	1以下
実施例6	ジルコニアゾル	80:20	80:20	78.0	1以下
比較例1	複合酸化物のみ	80:20	80:20	63.5	82

表2に示した実施例1～4の結果から、ペロブスカイト型複合酸化物とアルミニゾルの混合割合は、固形分の比が80:20のときに最も高いNO_x浄化率が得られ、このNO_x浄化率は、ペロブスカイト型複合酸化物のみの比較例1のNO_x浄化率よりもかなり高いことが分かる。また、この80:20の混合比において、チタニアゾルとジルコニアゾルの系でも、比較例1を上回るNO_x浄化率が得られ、ジルコニアゾルの系で最もNO_x浄化率が高いことが分かる。

【0030】-NO_x浄化率の評価(2)-
実施例3と比較例1の各触媒を、表1のモデルガスを用いて300～700°Cの温度におけるNO_x浄化率を測定した。その結果を図2に示す。この結果より、本発明の触媒では、300～700°Cの温度範囲にわたって高いNO_x浄化率を有することが分かる。

【0031】-バインダー性能評価-

実施例1～6と比較例1の各触媒について、コート剥離率を以下のようないくつかの剥離促進条件下で評価した。直径30mm×長さ50mmのコージェライト製ハニカム基材に担持された各触媒を、250°Cで4時間乾燥した後、秤量した。次いでその触媒を水の中に浸し、出力100Wで周波数約35kHzの超音波に1分間曝し、次いでハニカム基材のセルの中に加圧空気を通して付着水を吹き飛ばし、250°Cで4時間乾燥した後、その触媒を秤量した。

【0032】この秤量値と最初の秤量値の差から減少し

た質量を求め、それをハニカム基材上のコート物の質量で割算し、得られた値をコート剥離率とした。この結果を表2にまとめて示す。表2に示した結果から、本発明の排気ガス浄化用触媒では、上記の過酷な剥離促進条件下でもコート剥離率は十分に低く、セラミックゾルがペロブスカイト型複合酸化物のバインダーとして極めて良好に機能することが分かる。

【0033】-形態評価-

実施例3の触媒から、ハニカム基材に担持されたコート物を採取し、透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型分光分析によって分析した結果、このコート物は、直径約0.1～1.0μmのアルミニナ粒子によって結合された直径約1.0～4.0μmのペロブスカイト型複合酸化物粒子からなることが観察された。また、ペロブスカイト型複合酸化物粒子を結合するアルミニナ粒子には、A1元素

40 1モルに対して約0.10～0.20モルのK元素が含まれ、このK元素は、ペロブスカイト型複合酸化物粒子に接近する程、高い濃度で存在することが観察された。

【0034】

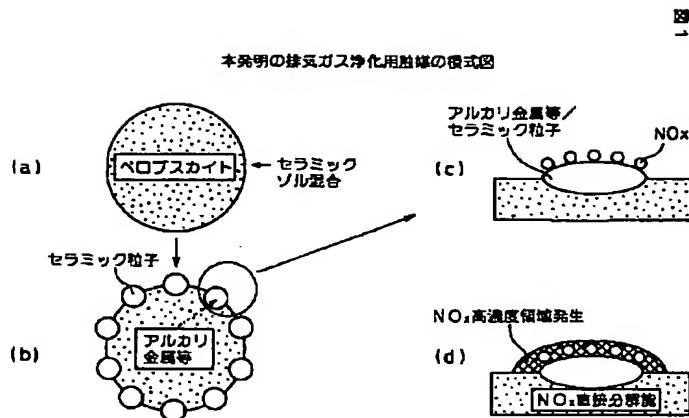
【発明の効果】広い温度範囲で高いNO_x浄化性能を有する、改良された吸蔵還元型NO_x浄化用触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

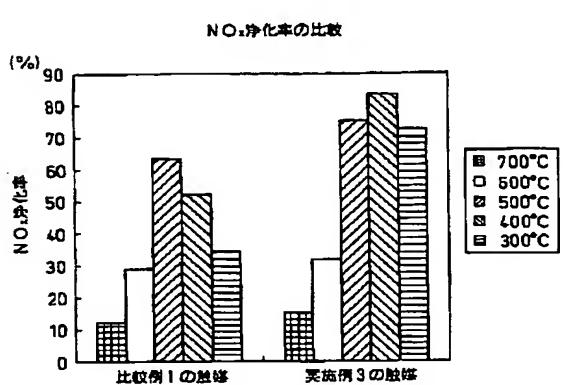
【図1】本発明の排気ガス浄化用触媒の模式図である。

【図2】NO_x浄化率を比較したグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D048 AA06 AB02 AB07 BA01Y
BA02Y BA03X BA05Y BA07X
BA08X BA14X BA15X BA18X
BA28X BA30X BA36Y BA37Y
BA38Y BA41X BA42X BB02
DA03 DA13 EA04
4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
BA02A BA04A BA04B BA05A
BA05B BA13A BA13B BA20A
BB02A BB02B BB06A BB06B
BC01A BC02A BC03A BC03B
BC05A BC08A BC09A BC10A
BC13A BC40A BC42A BC42B
BC44A BC62A BC62B BC66A
BC67A BC68A BC75A BC75B
CA02 CA03 CA08 CA13 EA19
EB14Y EC23 ED03 FA03
FB15 FB23 FB30 FB57 FC08